

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009492348    \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1993-185883/ 199323

XRAM Acc No: C93-082584

XRPX Acc No: N93-142707

**Metal organic cpd. paste - consists of photosensitive resin, metal  
organic cpd. liq. and organic macromolecular resin for mixing NoAbstract**

Patent Assignee: MITSUBISHI ELECTRIC CORP (MITQ )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5114504	A	19930507	JP 91302706	A	19911023	199323 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91302706 A 19911023

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5114504	A		10	H01C-007/00	



DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04122804      \*\*Image available\*\*

METALLO-ORGANIC COMPOUND PASTE AND MANUFACTURE USING SAID METALLO-ORGANIC COMPOUND PASTE

PUB. NO.:        05-114504 [ J P 5114504 A]  
PUBLISHED:      May 07, 1993 (19930507)  
INVENTOR(s):    MURATA YUKIO  
                 KAMISAKI KATSUTO  
APPLICANT(s):   MITSUBISHI ELECTRIC CORP [000601] (A Japanese Company or  
                 Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.:      03-302706 [JP 91302706]  
FILED:          October 23, 1991 (19911023)  
INTL CLASS:     [5] H01C-007/00; H01B-001/20; H01C-017/06  
JAPIO CLASS:    42.1 (ELECTRONICS -- Electronic Components); 14.2 (ORGANIC  
                 CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 41.1  
                 (MATERIALS -- Conductive Materials)  
JAPIO KEYWORD: R044 (CHEMISTRY -- Photosensitive Resins)  
JOURNAL:        Section: E, Section No. 1423, Vol. 17, No. 473, Pg. 131,  
                 August 27, 1993 (19930827)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To shorten photoetching process, form a pattern without using hydrofluoric acid based etching solution, and prevent damage on a substrate, by adding photosensitive resin to paste composed of liquid state metallo-organic compound and organic polymer resin, and imparting photosensitivity to the resin.

CONSTITUTION: The viscosity of metallo-organic compound paste is adjusted by diluting solvent. A substrate 1 is coated with the paste 5 by screen printing or a spray method. After drying, the paste is exposed to ultraviolet rays by using a photo mask. As the result of UV irradiation, photopolymerization monomer and photopolymerization initiator contained in the metallo-organic compound paste 5 undergo chemical change in only the irradiated parts. In a development process, the parts of the paste 5 which have not been chemically changed are selectively dissolved by developing solution. Since the metallo-organic compound paste containing sensitized material has been patterned in the development process, etching is not necessary in the post-process.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-114504

(43) 公開日 平成5年(1993)5月7日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 C 7/00	H	9058-5E		
H 0 1 B 1/20	A	7244-5G		
H 0 1 C 17/06	B	9058-5E		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 10 頁)

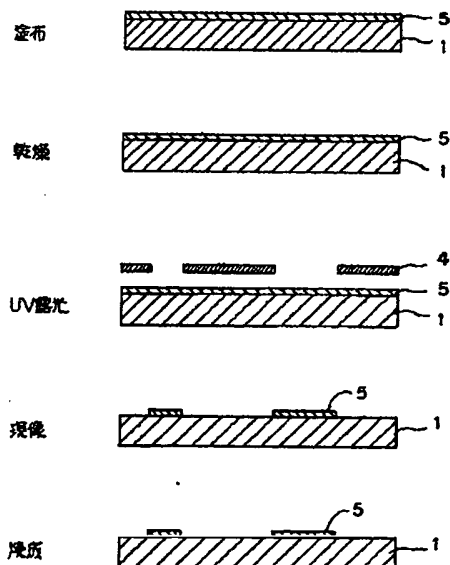
(21) 出願番号	特願平3-302706	(71) 出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(22) 出願日	平成3年(1991)10月23日	(72) 発明者	村田 幸男 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社通信機製作所内
		(72) 発明者	上崎 勝人 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社通信機製作所内
		(74) 代理人	弁理士 田澤 博昭 (外2名)

(54) 【発明の名称】 金属有機化合物ペースト及びこの金属有機化合物ペーストを使用した製造方法

(57) 【要約】

【目的】 金属有機化合物ペーストで形成した膜をレジスト塗布、エッチング、レジスト剥離工程を必要としない写真製版技術でパターンニングでき、基板にダメージを与えず、従来通りの均質な膜が得られる金属有機化合物ペーストを得る。

【構成】 金属有機化合物、有機高分子樹脂、光重合性単量体、光重合開始剤を含みこれらを混練して成る金属有機化合物ペースト5である。



1: 基板  
5: 金属有機化合物ペースト

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導体パターンや抵抗体パターンを形成するプロセスで光照射部のみ化学変化を起こさせ、現像液に溶解させる感光性樹脂と、前記非光照射部を焼成することにより、金属膜、又は、金属と無機酸化物の複合膜を出現する液状の金属有機化合物と、前記感光性樹脂と前記金属有機化合物と混練する有機高分子樹脂とを備えた金属有機化合物ペースト。

【請求項2】 請求項1記載の金属有機化合物ペーストをセラミック基板の表面に塗布する工程と、塗布された前記金属有機化合物ペーストを乾燥させる工程と、乾燥した前記金属有機化合物ペーストを所定のパターンに露光する工程と、光照射部のみ化学変化を起こさせ、現像液に溶解させる現像工程と、前記非光照射部を焼成することにより、導体層や抵抗体層を形成させる工程とを備えた混成集積回路製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の金属有機化合物ペーストをガラス保護層を設けたセラミック基板の表面に塗布する工程と、塗布された前記金属有機化合物ペーストを乾\*

\* 燥させる工程と、乾燥した前記金属有機化合物ペーストを所定のパターンに露光する工程と、光照射部のみ化学変化を起こさせ、現像液に溶解させる現像工程と、前記非光照射部を焼成することにより、導体層や抵抗体層を形成させる工程とを備えたサーマルヘッド製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

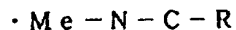
【産業上の利用分野】 この発明は感光性を付与した金属有機化合物ペーストに関するものである。

10 【0002】

【従来の技術】 化1は従来のエレクトロニクス分野で使用されている金属有機化合物ペーストの構造を示す化学式であり、炭素原子と金属原子が直接結合せず、金属原子が酸素、硫黄、窒素又はリン原子と結合している。Rは芳香族又は脂肪族炭化水素、Meは金属原子である。一般的に知られているのは、金属原子として、金が使用されている金液と呼ばれるペーストである。

【0003】

【化1】



Me : 金属原子

R : 芳香族又は脂肪族

炭化水素

O : 酸素原子

N : 窒素原子

S : 硫黄原子

C : 炭素原子

【0004】 金液の基本的製法は大別して、2つある。その1つは、ラベンダー油のような精油に硫黄を反応させて硫化バルサムというテルペン系硫化物を作り、これを塩化金溶液に反応させて硫化テルペン金（金バルサム）を生成する。これには、金被膜のクラック防止と基板との密着性を良くする為に、それぞれロジウムとビスマスを加える。具体的には、ロジウムは金バルサムと同様の手法でロジウムバルサムを作り数%加える。ビスマスは樹脂酸ビスマス等を添加する。その処方1例を示す。

金バルサム	100g
樹脂酸ビスマス	15g
ロジウムビスマス	2g
樹脂酸クロム	3g
ローズマリン油	3g
香油	0.1g

【0005】 次にもう1つの方法としては、エンゲルハンド社の特許で、例えば、特公昭47-40612号公報に示された従来の技術として金メルカプチド法がある。実用例を次に示す。

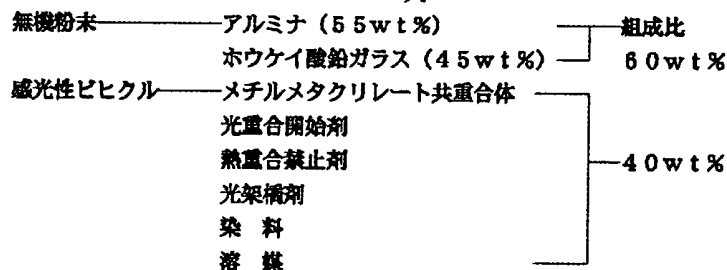
金メルカプチドのシクロヘキサン溶液 (A035%)	386g
精油+溶剤+Rhレジネート (Rh1%)	50g
精油+溶剤+Biレジネート (Bi4.5%)	70g
シクロヘキサノン+精油+Crレジネート (Cr2.05%)	20g
精油+アスファルト	200g
精油+ロジン	200g

3  
クロロホルム  
ニトロベンゼン  
油溶性赤色染料

4  
100g  
70g  
4g

【0006】この様にして得られた半透明赤色溶液は10%程度の金、0.05%のロジウム、0.32%ピスマス、0.04%のクロム、6%のアスファルト及び10%のロジンを含む。このように作った金属有機化合物ペーストは、粘度をテレピン油やブチルカルビトールアセテートなどの溶剤で希釈されて、スクリーン印刷、ブラシ塗布、スピニング法、浸漬法、スプレー法、ローラ塗布などの方法により、セラミックなどから成る基板に塗布される。塗布されたペーストは焼成を経て均質な膜となり、写真製版技術により所望の形状にパターンニングされる。図2にその工程を示す。図において、1はアルミナ等のセラミック基板、2は金属有機化合物膜及びそれによって形成された金膜、3は感光性のレジスト、4はフォトマスクである。

【0007】次に動作について説明する。基板1に、金属有機化合物ペースト2を前述の手法により塗布する。一般的にエレクトロニクスの分野では、スクリーン印刷法が用いられる。塗布されたペースト2は、乾燥・焼成することで基板1に均一な金膜2として形成される。乾燥は75℃～125℃、10分間加えられる。焼成は電気炉又はマッフル炉中でペーストの有機樹脂を燃焼させるのに充分な酸素を送り込み、450℃～850℃の温度範囲で行う。



無機粉末は、アルミナとガラスから成り、団塊(カレット)を粉砕して、粒径0.05～15μm程度の粉末に調製する。感光性ビヒクルは、セラミック粉末を混合しても写真製版に必要な解像性が得られる。メチルメタクリレート系を基本樹脂としている。このため、フォトレジスト等を用いることなく、絶縁ペーストのみで写真製版工程が行なえる。

【0011】絶縁パターン形成プロセスは、絶縁ペーストをスクリーン印刷で基板上に塗布し、その後85℃で乾燥させる。その時の膜厚は50μmである。次にフォトマスクを用いて紫外線露光を行い、スピンスプレー方式を用いて、1-1-1トリクロロエタンで現像する。現像後、絶縁ペーストは、所望のパターンに形成されているので、焼成を行い絶縁層パターンを形成する。焼成は、850℃まで30分で昇温し、10分間保持し、30分間で室温近くまで降温するプロファイルで行う。

\*【0008】次にレジスト3を金膜2表面にコーティングし、所定のフォトマスク4を用い、紫外線露光を行う。そして現像工程で所定のレジストパターンを形成し、エッチング工程で不用部分の金膜を取り除き、パターンが形成される。最後にレジスト3を専用薬品にて取り除く。

10 【0009】その他に、金属有機化合物ペーストを用いて例えば、特公平1-44152号公報に記載された「サーマルヘッドの製法」の様に所望の抵抗体パターンを作る方法がある。これは、貴金属有機化合物と卑金属有機化合物と、これらを基板上に塗布し、焼成して抵抗層を形成し、写真製版法により所望の形状にパターンニングするサーマルヘッドの製法である。又、特開昭64-18652号公報も同様の記述がある。

20 【0010】以上は、金属有機化合物とフォトレジストなどの感光性樹脂を用いて写真製版法により、パターンを形成する方法であったが、これらの方法によらず、パターンを形成する方法がある。例えば、特公昭62-22201号公報に示された「絶縁ペースト組成物」の製法の様なものである。これは、絶縁性セラミックを構成することとなる無機粉末混合物に光硬化性有機物と溶媒を混練したペーストである。その組成の1例を下記に示す。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従来の金属有機化合物ペーストを使用して導体パターンを形成する場合、図2に述べたような写真製版工程を経なければならず、多工程となる欠点がある。

40 【0013】又、金属有機化合物ペースト2を用いてサーマルヘッドの抵抗体層を形成した場合、後工程で図2に示す様にパターンニングを行いたい時、エッチングをフッ酸系・フッ硝酸系の水溶液でせねばならず、それに耐えるフォトレジストの選定が難しい。その上、下地にあるセラミック基板上にコーティングされたグレーズガラス層をも同時にエッチングしてしまい、段差等が発生する課題があった。

50 【0014】又、感光性の絶縁ペーストを用いた場合は、現像工程のみで、パターンニングでき、上記の様な課題は発生しないが、金属有機化合物ペーストに比べて焼

5

成後の膜厚が厚くなるため、サーマルヘッドの様な精細なパターンを形成できないという課題があった。

【0015】この発明は、上記のような課題を解消するためになされたもので、金属有機化合物ペースト2で形成した膜をレジスト塗布、エッチング、レジスト剥離工程を必要としない写真製版技術でパターンニングできるものであり、金属有機化合物ペースト2からサーマルヘッドの様な精細な抵抗体層パターンを、形成する場合、ガラスへダメージを与えるフッ酸素又はフッ硝酸系等のエッチング液を使用しなくても、所定の精細なパターンを得られることを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】この請求項1の発明に係わる金属有機化合物ペーストは、液状の金属有機化合物と有機高分子樹脂から成るペーストに、感光樹脂を添加し、感光性を持たせたものである。

【0017】この請求項2の発明に係わる混成集積回路製造方法は、セラミック基板の表面に塗布し、乾燥させた請求項1記載の金属有機化合物ペーストを所定のパターンに露光し、光照射部のみ化学変化を起こさせ、現像液に溶解させる。そして、基板上に残留した非光照射部を焼成することにより、導体層や抵抗体層を形成させるものである。

【0018】この請求項3の発明に係わるサーマルヘッド製造方法は、ガラス保護層を設けたセラミック基板の表面に塗布し、乾燥させた請求項1記載の金属有機化合物ペーストを所定のパターンに露光し、光照射部のみ化学変化を起こさせ、現像液に溶解させる。そして、基板上に残留した非光照射部を焼成することにより、導体層や抵抗体層を形成させるものである。

【0019】

【作用】この請求項1の発明における金属有機化合物ペーストは、導体パターンや抵抗体パターンを形成するプロセスで、光照射部のみ化学変化を起こし、化学変化を起こした部分のみが（ネガの場合は逆）現像液、焼成することにより、金属膜又は金属と無機酸化物の複合膜として、成膜する。エッチング工程が省略され、膜厚が薄く微細パターン形成が可能である。

【0020】この請求項2の発明における混成集積回路製造方法は、セラミック基板の表面に塗布し、乾燥させた請求項1記載の金属有機化合物ペーストを所定のパターンに露光し、光照射部のみ化学変化を起こさせ、現像液に溶解させる。そして、基板上に残留した非光照射部を焼成することにより、導体層や抵抗体層を形成させる。エッチング工程が省略され、膜厚が薄く微細パターン形成が可能である。

【0021】この請求項3の発明におけるサーマルヘッド製造方法は、ガラス保護層を設けたセラミック基板の表面に塗布し、乾燥させた請求項1記載の金属有機化合物ペーストを所定のパターンに露光し、光照射部のみ化

6

学変化を起こさせ、現像液に溶解させる。そして、基板上に残留した非光照射部を焼成することにより、導体層や抵抗体層を形成させる。エッチング工程が省略され、膜厚が薄く微細パターン形成が可能である。

【0022】

【実施例】実施例1. 以下、この発明の一実施例を説明する。本発明の金属有機化合物ペーストは、大別して金属有機化合物と感光性樹脂より成る。導体を形成する場合は、一般的に、金属有機化合物は、前述した金液を用いる。抵抗体としては、シリカ、バリウム、ビスマス、アルミナ等を用いる。導体成分と絶縁体成分を任意の割合で配合し、目的の抵抗値を得る。これらの成分は、前述した金パルサム、白金パルサムやルテニウムレジネート、樹脂酸バリウム、樹脂酸ビスマスなどを用いる。

【0023】感光性樹脂は、有機高分子樹脂、光重合開始剤、光重合性単量体、溶剤とからなっている。有機高分子樹脂は、アクリル系コポリマー、メタクリル系コポリマーやセルローズ誘導体、環化ゴム系樹脂を用いる。光重合開始剤としては、ベンゾフェノン類、ピリナルケトン類、アシロイン類などを用いる。光重合単量体としては、多官能性アクリル系を用いる。粘度調整用に用いる溶剤としては、ブチルカルビドール、ブチルカルビトールアセテート、メチルカルビトールエステル類、植物油（テレピン油）等を用いる。

【0024】図1は、本発明による感光性樹脂を含有した金属有機化合物ペーストを使った写真製版工程を示す。図において、1は基板、4はフォトマスク、5は本発明による感光性樹脂を含有させた金属有機化合物ペーストである。

【0025】次に動作について説明する。金属有機化合物ペーストは、適宜溶剤の希釈によって粘度を調整する。このペースト5を基板1にスクリーン印刷やスプレー法などにより塗布する。ペースト5は75℃～120℃の温度で、約10分間乾燥させる。その後、所望のパターンを設けたフォトマスク4を用いて紫外線露光を行う。紫外線照射により金属有機化合物ペースト5に含有された光重合性単量体、光重合開始剤が照射された部分にのみ、化学変化（重合、架橋）を起こす。

【0026】現像工程により、金属有機化合物ペースト5は、化学的变化を起こさなかった部分が選択的に現像液に溶解される。現像液としては、塩素系溶剤（1-1-1トリクロロエタン等）が用いられ、現像方法はスプレー方式や浸漬法が用いられる。現像工程ですでに、感光剤を含む金属有機化合物ペーストはパターンニングされているので、後工程でエッチングは、当然、必要としない。

【0027】現像後、500℃～900℃のピーク温度で、樹脂分を十分に燃焼させるのに必要な酸素を送り込みながら、焼成炉で焼き、金属有機化合物ペーストを金属膜、又は、金属と無機酸化物の複合膜として成膜させ



る。以上のプロセスにより従来の写真製版技術と比較してフォトリソ塗布及びエッチング工程、レジスト剥離工程が省略される。

【0028】例えば、特公昭62-22201号公報に記載された発明は、無機粉末組成材料を用い、本発明と比較すると原材料において本質的な違いがある。

【0029】粉末を用いた場合、ペーストは固形分と液状成分を混合するため、十分に混合しても分散を均一にすることは難しく、粉末粒子径と同等以下の膜厚を形成することは不可能に近い。

【0030】金属有機化合物ペーストは、金属を液状に混合している為、ペースト中の全ての組成物を液状に出来る。その為、焼成後膜厚を薄膜化できる。例えば、スクリーン印刷時、無機質粉末を使用した場合は、粒子が凝集し、巨大粒子を作って目詰まりを起こす可能性が高い。しかし、金属有機化合物ペーストを用いた場合は全て液状成分であるため、その可能性は低い。

【0031】また、焼成した膜構造は、粉末を用いた場合、焼成温度が高くなれば、結晶成長が起こりやすく、膜厚を粉末粒子径以下にすることが、難しくなり、6  $\mu$ m ~ 10  $\mu$ m が一般的である。これに対して金属有機化合物ペーストは、均質な膜の形成が可能で、1000 Å ~ 2  $\mu$ m の膜厚が出来て、サーマルヘッドや混成集積回路などの微細パターンを形成するのに適している。

【0032】実施例2. 抵抗体層を形成するために、金属有機化合物ペーストを用いた場合、本発明と比較するために、特公平1-44152号公報にて記載された材料にて写真製版技術を用いてパターンニングしてみたが、実際、エッチング工程においてフォトリソ膜がフッ酸、フッ硝酸系のエッチング液により剥離してしまった。又、フォトリソを環化ゴム系の耐性の高いネガレジストに変更しても、フォトリソの剥離は起こりにくくなるが、均一にエッチングするための条件コントロールが難しく、その為、全ての抵抗体層の該当部がエッチングされるまでオーバーエッチングを行うと、抵抗体層下部のグレースドガラス層をも同時にエッチングしてしまい、抵抗体周辺に段差が形成される。

【0033】本発明の金属有機化合物ペーストを使用した場合、現像と同時に金属有機化合物ペースト自身が、パターン化するため、上記の様な不具合は発生しない。

【0034】更に、抵抗体や導体を本発明の金属有機化合物ペーストを使用してパターン形成した後、その上層に厚膜ペーストを用いて誘電体、カバークートガラス、又は導体ペーストを用いて、多層構成とした混成集積回路も製作できる。

【0035】実施例3. エンゲルハンド社の金メルカプチドの金属有機化合物に、感光性樹脂として部分的に環化したゴムのキシレン溶液に、感光性分子として、ジアザイドを加えたネガ型フォトリソを混合した金属有機化合物ペースト。

【0036】実施例4. 金属有機化合物に、分子量200, 000程度のポリビニル桂皮酸エステルと少量のジアゾ系化合物である増感剤をテレビネオールなどの溶媒に溶解させた感光性樹脂を混合させた金属有機化合物ペースト。

【0037】実施例5. 金属有機化合物に感光性樹脂として石炭酸ホルマリン樹脂にスルホン基を介してキノン・ジアザイト類の分子を結合させたポジ型レジストを用い、適当な溶媒で混合した金属有機化合物ペースト。

【0038】

【発明の効果】以上のように、この請求項1の発明によれば、金属有機化合物ペーストは、金属有機化合物と有機高分子樹脂から成るペーストに感光性樹脂を添加し、感光性を持たせたので、導体パターンや抵抗体パターンを形成するプロセスにおいて、従来の写真工程が大幅に短縮できる。また、レジスト工程が省略されたことによりフッ酸系のエッチング液を用いずにパターン形成ができ、基板にダメージを与えない効果がある。

【0039】この請求項2の発明によれば、混成集積回路製造工程において、請求項1記載の金属有機化合物ペーストを使用したので、導体パターンや抵抗体パターンを形成するプロセスにおいて、従来の写真工程が大幅に短縮できる。また、レジスト工程が省略されたことによりフッ酸系のエッチング液を用いずにパターン形成ができ、基板にダメージを与えない効果がある。

【0040】この請求項3の発明によれば、サーマルヘッド製造工程において、請求項1記載の金属有機化合物ペーストを使用したので、導体パターンや抵抗体パターンを形成するプロセスにおいて、従来の写真工程が大幅に短縮できる。また、レジスト工程が省略されたことによりフッ酸系のエッチング液を用いずにパターン形成ができ、基板にダメージを与えない効果がある。

【図面の簡単な説明】

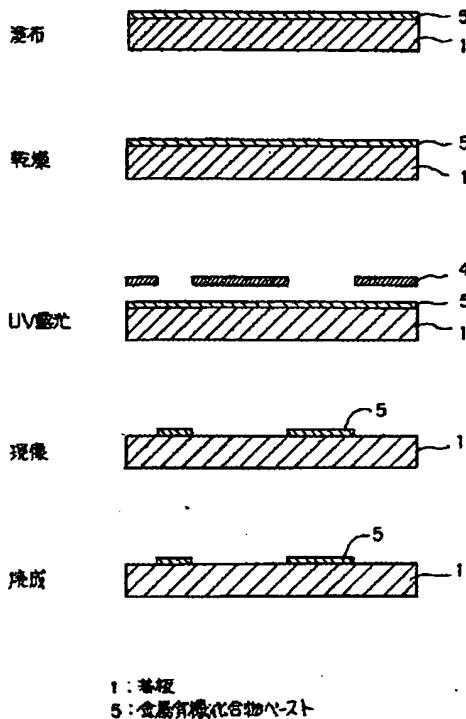
【図1】この発明の一実施例による写真製版工程フロー図である。

【図2】従来の写真製版工程フロー図である。

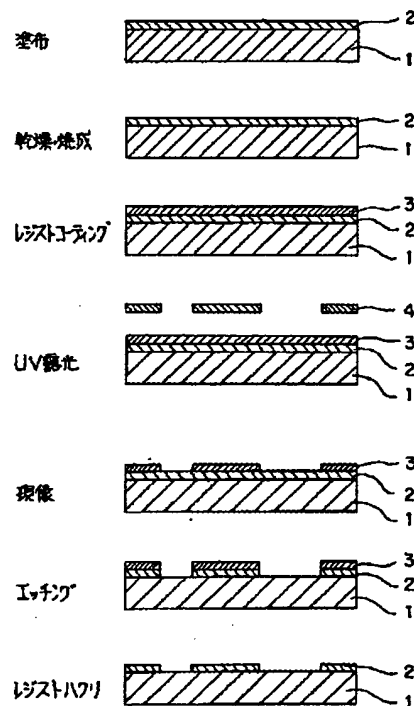
【符号の説明】

- 1 基板
- 5 金属有機化合物ペースト

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年4月13日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】金属有機化合物ペースト及びこの金属有機化合物ペーストを使用した製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導体パターンや抵抗体パターンを形成するプロセスで光照射部のみ化学変化を起こさせ、現像液に溶解させる感光性樹脂と、前記非光照射部を焼成することにより、金属膜、又は、金属と無機酸化物の複合膜を出現する液状の金属有機化合物と、前記感光性樹脂と前記金属有機化合物とを混練する有機高分子樹脂とを備えた金属有機化合物ペースト。

【請求項2】 請求項1記載の金属有機化合物ペーストをセラミック基板の表面に塗布する工程と、塗布された前記金属有機化合物ペーストを乾燥させる工程と、乾燥した前記金属有機化合物ペーストを所定のパターンに露光する工程と、光照射部のみ化学変化を起こさせ、現像

液に溶解させる現像工程と、前記非光照射部を焼成することにより、導体層や抵抗体層を形成させる工程とを備えた混成集積回路製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の金属有機化合物ペーストをガラス保護層を設けたセラミック基板の表面に塗布する工程と、塗布された前記金属有機化合物ペーストを乾燥させる工程と、乾燥した前記金属有機化合物ペーストを所定のパターンに露光する工程と、光照射部のみ化学変化を起こさせ、現像液に溶解させる現像工程と、前記非光照射部を焼成することにより、導体層や抵抗体層を形成させる工程とを備えたサーマルヘッド製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

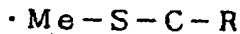
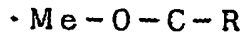
【産業上の利用分野】この発明は感光性を付与した金属有機化合物ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】化1は従来のエレクトロニクス分野で使用されている金属有機化合物ペーストの構造を示す化学式であり、炭素原子と金属原子が直接結合せず、金属原子が酸素、硫黄、リン原子と結合している。Rは芳香族又は脂肪族炭化水素、Meは金属原子である。一般的に知られているのは、金属原子として、金が使用されている

金液と呼ばれるペーストである。

【0003】



\* 【化1】

\*

Me : 金属原子

R : 芳香族又は脂肪族

炭化水素

O : 酸素原子

S : 硫黄原子

C : 炭素原子

【0004】金液の基本的製法は大別して、2つある。その1つは、ラベンダー油のような精油に硫黄を反応させて硫化バルサムというテルペン系硫化物を作り、これを塩化金溶液に反応させて硫化テルペン金（金バルサム）を生成する。これには、金被膜のクラック防止と基板との密着性を良くする為に、それぞれロジウムとビスマスを加える。具体的には、ロジウムは金バルサムと同様の手法でロジウムバルサムを作り数%加える。ビスマスは樹脂酸ビスマス等を添加する。その処方例を示す。

※金バルサム	100 g
樹脂酸ビスマス	15 g
ロジウムバルサム	2 g
樹脂酸クロム	3 g
ローズマリン油	3 g
香油	0.1 g

【0005】次にもう1つの方法としては、エンゲルハンド社の特許で、例えば、特公昭47-40612号公報に示された従来の技術として金メルカプチド法がある。実用例を次に示す。

金メルカプチドのシクロヘキサン溶液 (Au 35%)	386 g
精油+溶剤+Rhレジネート (Rh 1%)	50 g
精油+溶剤+Biレジネート (Bi 4.5%)	70 g
シクロヘキサノン+精油+Crレジネート (Cr 2.05%)	20 g
精油+アスファルト	200 g
精油+ロジン	200 g
クロロホルム	100 g
ニトロベンゼン	70 g
油溶性赤色染料	4 g

【0006】この様に得られた半透明赤色溶液は10%程度の金、0.05%のロジウム、0.32%のビスマス、0.04%のクロム、6%のアスファルト及び10%のロジンを含む。このように作った金属有機化合物ペーストは、粘度をテレピン油やブチルカルビトールアセテートなどの溶剤で希釈されて、スクリーン印刷、ブラシ塗布、スピニング法、浸漬法、スプレー法、ローラー塗布などの方法により、セラミックなどから成る基板に塗布される。塗布されたペーストは焼成を経て均質な膜となり、写真製版技術により所望の形状にパターンニングされる。図2にその工程を示す。図において、1はアルミナ等のセラミック基板、2は金属有機化合物膜及びそれによって形成された金膜、3は感光性のレジスト、4はフォトマスクである。

【0007】次に動作について説明する。基板1に、金属有機化合物ペースト2を前述の手法により塗布する。一般的にエレクトロニクス分野では、スクリーン印刷法が用いられる。塗布されたペースト2は、乾燥・焼成す

ることによって基板1に均一な金膜2として形成される。乾燥は75℃～125℃、10分間加えられる。焼成は電気炉又はマッフル炉中でペーストの有機樹脂を燃焼させるのに充分な酸素を送り込み、450℃～850℃の温度範囲で行う。

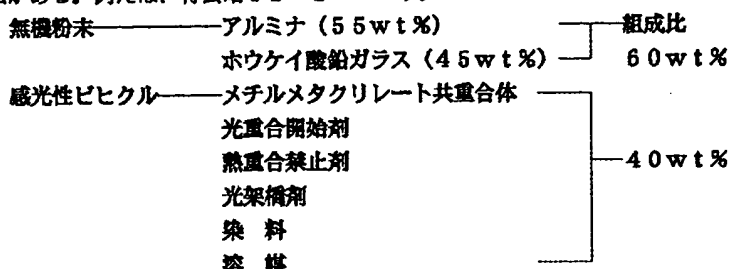
【0008】次にレジスト3を金膜2表面にコーティングし、所定のフォトマスク4を用い、紫外線露光を行う。そして現像工程で所定のレジストパターンを形成し、エッチング工程で不用部分の金膜を取り除き、パターンが形成される。最後にレジスト3を専用薬品にて取り除く。

【0009】その他に、金属有機化合物ペーストを用いて例えば、特公平1-44152号公報に記載された「サーマルヘッドの製法」の様に所望の抵抗体パターンを作る方法がある。これは、貴金属有機化合物と卑金属有機化合物と、これらを基板上に塗布し、焼成して抵抗層を形成し、写真製版法により所望の形状にパターンニングするサーマルヘッドの製法である。又、特開昭64-

18652号公報も同様の記述がある。

【0010】以上は、金属有機化合物とフォトレジストなどの感光性樹脂を用いて写真製版法により、パターンを形成する方法であったが、これらの方法によらず、パターンを形成する方法がある。例えば、特公昭62-2\*

\*2201号公報に示された「絶縁ペースト組成物」の製法の様なものである。これは、絶縁性セラミックを構成することとなる無機粉末混合物に光硬化性有機物と溶媒を混練したペーストである。その組成の1例を下記に示す。



無機粉末は、アルミナとガラスから成り、団塊（カレット）を粉砕して、粒径0.05~15 $\mu$ m程度の粉末に調製する。感光性ビヒクルは、セラミック粉末を混合しても写真製版に必要な解像性が得られるメチルメタクリレート系を基本樹脂としている。このため、フォトレジスト等を用いることなく、絶縁ペーストのみで写真製版工程が行なえる。

【0011】絶縁パターン形成プロセスは、絶縁ペーストをスクリーン印刷で基板上に塗布し、その後85℃で乾燥させる。その時の膜厚は50 $\mu$ mである。次にフォトマスクを用いて紫外線露光を行い、スピンスプレイ方式を用いて、1-1-1トリクロロエタンで現像する。現像後、絶縁ペーストは、所望のパターンに形成されているので、焼成を行い絶縁層パターンを形成する。焼成は、850℃まで30分で昇温し、10分間保持し、30分間で室温近くまで降温するプロファイルで行う。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従来の金属有機化合物ペーストを使用して導体パターンを形成する場合、図2に述べたような写真製版工程を経なければならず、多工程となる欠点がある。

【0013】又、金属有機化合物ペースト2の抵抗体をを用いてサーマルヘッドの抵抗体層を形成した場合、後工程で図2に示す様にパターンニングを行いたい時、エッチングをフッ酸系・フッ硝酸系の水溶液でせねばならず、それに耐えるフォトレジストの選定が難しい。その上、下地にあるセラミック基板上にコーティングされたグレーズガラス層をも同時にエッチングしてしまい、段差等が発生する課題があった。

【0014】又、感光性の絶縁ペーストを用いた場合は、現像工程のみで、パターンニングでき、上記の様な課題は発生しないが、金属有機化合物ペーストに比べて焼成後の膜厚が厚くなるため、サーマルヘッドの様な精細なパターンを形成できないという課題があった。

【0015】この発明は、上記のような課題を解消するためになされたもので、金属有機化合物ペースト2で形成した膜をレジスト塗布、エッチング、レジスト剥離工

程を必要としない写真製版技術でパターンニングできるものであり、金属有機化合物ペースト2からサーマルヘッドの様な精細な抵抗体層パターンを、形成する場合、ガラスヘダメーシを与えるフッ酸系又はフッ硝酸系等のエッチング液を使用しなくても、所定の精細なパターンを得られることを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】この請求項1の発明に係わる金属有機化合物ペーストは、液状の金属有機化合物と有機高分子樹脂から成るペーストに、感光製樹脂を添加し、感光性を持たせたものである。

【0017】この請求項2の発明に係わる混成集積回路製造方法は、セラミック基板の表面に塗布し、乾燥させた請求項1記載の金属有機化合物ペーストを所定のパターンに露光し、照射部のみ化学変化を起こさせ、現像液に溶解させる。そして、基板上に残留した非照射部を焼成することにより、導体層や抵抗体層を形成させるものである。

【0018】この請求項3の発明に係わるサーマルヘッド製造方法は、ガラス保護層を設けたセラミック基板の表面に塗布し、乾燥させた請求項1記載の金属有機化合物ペーストを所定のパターンに露光し、照射部のみ化学変化を起こさせ、現像液に溶解させる。そして、基板上に残留した非照射部を焼成することにより、導体層や抵抗体層を形成させるものである。

【0019】

【作用】この請求項1の発明における金属有機化合物ペーストは、導体パターンや抵抗体パターンを形成するプロセスで、照射部のみ化学変化を起こし、化学変化を起こした部分のみが現像液、焼成することにより、金属膜又は金属と無機酸化物の複合膜として、成膜する。エッチング工程が省略され、膜厚が薄く微細パターン形成が可能である。

【0020】この請求項2の発明における混成集積回路製造方法は、セラミック基板の表面に塗布し、乾燥させた請求項1記載の金属有機化合物ペーストを所定のパターンに露光し、照射部のみ化学変化を起こさせ、現像

液に溶解させる。そして、基板上に残留した非光照射部を焼成することにより、導体層や抵抗体層を形成させる。エッチング工程が省略され、膜厚が薄く微細パターン形成が可能である。

【0021】この請求項3の発明におけるサーマルヘッド製造方法は、ガラス保護層を設けたセラミック基板の表面に塗布し、乾燥させた請求項1記載の金属有機化合物ペーストを所定のパターンに露光し、光照射部のみ化学変化を起こさせ、現像液に溶解させる。そして、基板上に残留した非光照射部を焼成することにより、導体層や抵抗体層を形成させる。エッチング工程が省略され、膜厚が薄く微細パターン形成が可能である。

【0022】

【実施例】実施例1。以下、この発明の一実施例を説明する。本発明の金属有機化合物ペーストは、大別して金属有機化合物と感光性樹脂より成る。導体を形成する場合は、一般的に、金属有機化合物は、前述した金液を用いる。抵抗体を形成する場合は、絶縁体成分としてシリカ、バリウム、ピスマス、アルミナ等の酸化物を用いる。導体成分と絶縁体成分を任意の割合で配合し、目的の抵抗値を得る。これらの成分は、前述した金バルサム、白金バルサムやルテニウムレジネート、樹脂酸バリウム、樹脂酸ピスマスなどを用いる。

【0023】感光性樹脂は、有機高分子樹脂、光重合開始剤、光重合性単量体、溶剤とからなっている。有機高分子樹脂は、アクリル系コポリマー、メタクリル系コポリマーやセルローズ誘導体、環化ゴム系樹脂を用いる。光重合開始剤としては、ベンゾフェノン類、ピナールケトン類、アシロイン類などを用いる。光重合単量体としては、多官能性アクリル系を用いる。粘度調整用に用いる溶剤としては、ブチルカルビドール、ブチルカルビトールアセテート、メチルカルビトールエステル類、植物油（テレピン油）などを用いる。

【0024】図1は、本発明による感光性樹脂を含有した金属有機化合物ペーストを使った写真製版工程を示す。図において、1は基板、4はフォトマスク、5は本発明による感光性樹脂を含有させた金属有機化合物ペーストである。

【0025】次に動作について説明する。金属有機化合物ペーストは、適宜溶剤の希釈によって粘度を調整する。このペースト5を基板1にスクリーン印刷やスプレイ法などにより塗布する。ペースト5は75℃～120℃の温度で、約10分間乾燥させる。その後、所望のパターンを設けたフォトマスク4を用いて紫外線露光を行う。紫外線照射により金属有機化合物ペースト5に含有された光重合性単量体、光重合開始剤が照射された部分にのみ、化学変化（重合、架橋）を起こす。

【0026】現像工程により、金属有機化合物ペースト5は、化学的变化を起こさなかった部分が選択的に現像液に溶解される。現像液としては、塩素系溶剤（1-1

-1トリクロロエタン等）が用いられ、現像方法はスプレイ方式や浸漬法が用いられる。現像工程ですでに、感光剤を含む金属有機化合物ペーストはパターンニングされているので、後工程でエッチングは、当然、必要としない。

【0027】現像後、500℃～900℃のピーク温度で、樹脂分を十分に燃焼させるのに必要な酸素を送り込みながら、焼成炉で焼き、金属有機化合物ペーストを金属膜、又は、金属と無機酸化物の複合膜として成膜させる。以上のプロセスにより従来の写真製版技術と比較してフォトレジスト塗布及びエッチング工程、レジスト剥離工程が省略される。

【0028】例えば、特公昭62-22201号公報に記載された発明は、無機粉末組成材料を用い、本発明と比較すると原材料において本質的な違いがある。

【0029】粉末を用いた場合、ペーストは固相分と液状成分を混合するため、充分に混合しても分散を均一にすることは難しく、粉末粒子径と同等以下の膜厚を形成することは不可能に近い。

【0030】金属有機化合物ペーストは、金属を液状に混合している為、ペースト中の全ての組成物を液状に出来る。その為、焼成後膜厚を薄膜化できる。例えば、スクリーン印刷時、無機質粉末を使用した場合は、粒子が凝集し、巨大粒子を作って目詰まりを起こす可能性が高い。しかし、金属有機化合物ペーストを用いた場合は全て液状成分であるため、その可能性は低い。

【0031】また、焼成した膜構造は、粉末を用いた場合、焼成温度が高くなれば、結晶成長が起こりやすく、膜厚を粉末粒子径以下にすることが、難しくなり、6 $\mu$ m～10 $\mu$ mが一般的である。これに対して金属有機化合物ペーストは、均質な膜の形成が可能で、1000Å～2 $\mu$ mの膜厚が出来て、サーマルヘッドや混成集積回路などの微細パターンを形成するのに適している。

【0032】実施例2。抵抗体層を形成するために、金属有機化合物ペーストを用いた場合、本発明と比較するために、特公平1-44152号公報にて記載された材料にて写真製版技術を用いてパターンニングしてみたが、実際、エッチング工程においてフォトレジスト膜がフッ酸、フッ硝酸系のエッチング液により剥離してしまった。又、フォトレジストを環化ゴム系の耐性の高いネガレジストに変更しても、フォトレジストの剥離は起こりにくくなるが、均一にエッチングするための条件コントロールが難しく、その為、全ての抵抗体層の該当部がエッチングされるまでオーバーエッチングを行うと、抵抗体層下部のグレースドガラス層をも同時にエッチングしてしまい、抵抗体周辺に段差が形成される。

【0033】本発明の金属有機化合物ペーストを使用した場合、現像と同時に金属有機化合物ペースト自身が、パターン化するため、上記の様な不具合は発生しない。

【0034】更に、抵抗体や導体を本発明の金属有機化

合物ペーストを使用してパターン形成した後、その上層に厚膜ペーストを用いて誘電体、カバーコートガラス、又は導体ペーストを用いて、多層構成とした混成集積回路も製作できる。

【0035】実施例3. エンゲルハルド社の金メルカプチドの金属有機化合物に、感光性樹脂として部分的に環化したゴムのキシレン溶液に、感光性分子として、ジアザイドを加えたネガ型フォトリソストを混合した金属有機化合物ペースト。

【0036】実施例4. 金属有機化合物に、分子量200, 000程度のポリビニル桂皮酸エステルと少量のジアゾ系化合物である増感剤をテレピネオールなどの溶媒に溶解させた感光性樹脂を混合させた金属有機化合物ペースト。

【0037】実施例5. 金属有機化合物に感光性樹脂として石炭酸ホルマリン樹脂にスルホン基を介してキノン・ジアザイト類の分子を結合させたポジ型レジストを用い、適当な溶媒で混合した金属有機化合物ペースト。

【0038】

【発明の効果】以上のように、この請求項1の発明によれば、金属有機化合物ペーストは、金属有機化合物と有機高分子樹脂から成るペーストに感光性樹脂を添加し、感光性を持たせたので、導体パターンや抵抗体パターンを形成するプロセスにおいて、従来の写真製版工程が大幅に短縮できる。また抵抗体パターンを形成する場合、レジスト工程が省略されたことよりフッ酸系のエッチン

グ液を用いずにパターン形成ができ、基板にダメージを与えない効果がある。

【0039】この請求項2の発明によれば、混成集積回路製造工程において、請求項1記載の金属有機化合物ペーストを使用したので、導体パターンや抵抗体パターンを形成するプロセスにおいて、従来の写真製版工程が大幅に短縮できる。また、レジスト工程が省略されたことにより抵抗体パターンをフッ酸系のエッチング液を用いずにパターン形成ができ、基板にダメージを与えない効果がある。

【0040】この請求項3の発明によれば、サーマルヘッド製造工程において、請求項1記載の金属有機化合物ペーストを使用したので、導体パターンや抵抗体パターンを形成するプロセスにおいて、従来の写真製版工程が大幅に短縮できる。また、レジスト工程が省略されたことにより抵抗体パターンをフッ酸系のエッチング液を用いずにパターン形成ができ、基板にダメージを与えない効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例による写真製版工程フロー図である。

【図2】従来の写真製版工程フロー図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 5 金属有機化合物ペースト